

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-316846
(P2001-316846A)

(43) 公開日 平成13年11月16日 (2001. 11. 16)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード [*] (参考)	
C 2 3 C	22/53	C 2 3 C	22/53	4 K 0 2 6
	22/30		22/30	4 K 0 4 4
	22/77		22/77	5 G 0 5 9
	22/82		22/82	
	28/00		28/00	C
審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 13 頁) 最終頁に続く				

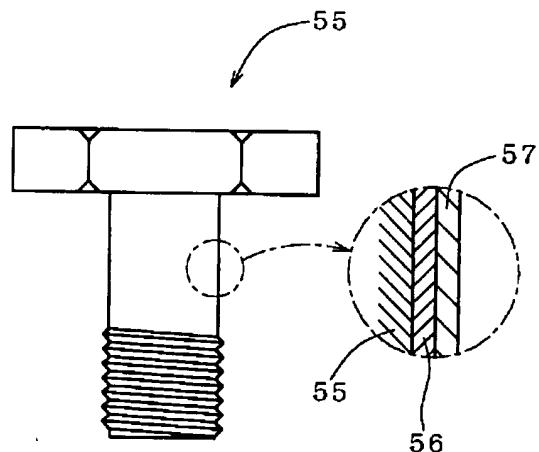
(21) 出願番号	特願2000-330538(P2000-330538)	(71) 出願人	000004547 日本特殊陶業株式会社 愛知県名古屋市長区瑞穂区高辻町14番18号
(22) 出願日	平成12年10月30日(2000. 10. 30)	(72) 発明者	那須 弘哲 愛知県名古屋市長区瑞穂区高辻町14番18号 日 本特殊陶業株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2000-48335(P2000-48335)	(72) 発明者	松谷 渉 愛知県名古屋市長区瑞穂区高辻町14番18号 日 本特殊陶業株式会社内
(32) 優先日	平成12年2月24日(2000. 2. 24)	(74) 代理人	100095751 弁理士 菅原 正倫
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 クロメート被膜付き金属部材、スパークプラグ、及びこれらの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 クロメート皮膜の六価クロム含有量が少なく、しかも耐食性能及び耐熱性に優れたクロメート皮膜付き金属部材、該金属部材を備えたスパークプラグ、及びこれらの製造方法を提供する。

【解決手段】 金属部材55(腐食防止のため亜鉛メッキ層56が形成されている)を、三価クロム塩と三価クロムに対する錯化剤とを配合したクロメート処理浴中に浸漬する。そして、金属部材55の少なくとも一部に、含有されるクロム成分の95質量%以上が三価クロムである膜厚0.2~0.5μmのクロメート皮膜57を形成させる。その後、そのクロメート皮膜57を130℃以上にて熱処理する。以上の方法により、大気中において200℃で30分間加熱するベーキング処理を行ったときの、クロメート被膜の平均膜厚の減少率が10%以内であるクロメート被膜57が形成されたクロメート被膜付き金属部材を得ることができる。上記クロメート被膜が形成された金属部材は、耐食性及び耐熱性に優れている。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 含有されているクロム成分の95質量%以上が三価クロムであり、膜厚0.2～0.5 μ mのクロメート被膜により表面が覆われてなり、かつ、大気中において200℃で30分間加熱するベーキング処理を行ったときの、前記クロメート被膜の膜厚の減少率が10%以内であることを特徴とするクロメート被膜付き金属部材。

【請求項2】 前記クロメート被膜は、六価クロム成分を実質的に含有しない請求項1記載のクロメート被膜付き金属部材。

【請求項3】 前記クロメート被膜の下地金属層として亜鉛メッキ被膜が形成されている請求項1又は2に記載のクロメート被膜付き金属部材。

【請求項4】 JIS H8502に規定されたメッキの耐食性試験方法における「5. 中性塩水噴霧試験方法」を行ったときに、亜鉛メッキ被膜の腐食に由来する白錆が全表面のおよそ20%以上現れるまでの耐久時間が、300時間以上である請求項1ないし3のいずれかに記載のクロメート被膜付き金属部材。

【請求項5】 中心電極と、その中心電極の外側に設けられた絶縁体と、前記絶縁体の外側に設けられた主体金具と、前記中心電極との間に火花放電ギャップを形成するように、これと対向する形で配置された設置電極とを備えたスパークプラグであって、前記主体金具が請求項1ないし4のいずれかに記載のクロメート被膜付き金属部材にて構成されていることを特徴とするスパークプラグ。

【請求項6】 前記主体金具の外周面に形成される取付ねじ部の基端部にはめ込まれるべきリング状のガスケットを備えるとともに、該ガスケットは前記クロメート被膜付き金属部材にて構成されている請求項5に記載のスパークプラグ。

【請求項7】 請求項1ないし4のいずれかに記載のクロメート被膜付き金属部材の製造方法であって、クロメート処理浴中に浸漬することにより金属部材の表面の少なくとも一部に、含有されるクロム成分の95質量%以上が三価クロムである膜厚0.2～0.5 μ mのクロメート被膜を形成するクロメート処理工程と、前記クロメート被膜を130℃以上にて熱処理する熱処理工程と、を含むことを特徴とするクロメート被膜付き金属部材の製造方法。

【請求項8】 前記クロメート処理浴として、三価クロム塩と、三価クロムに対する錯化剤とを配合したものが使用される請求項7に記載のクロメート被膜付き金属部材の製造方法。

【請求項9】 前記クロメート処理浴は、20～80℃に浴温調節された状態で使用される請求項7又は8に記載のクロメート被膜付き金属部材の製造方法。

【請求項10】 前記金属部材の前記クロメート処理浴への浸漬時間を20～80秒とする請求項7ないし9のいずれかに記載のクロメート被膜付き金属部材の製造方法。

【請求項11】 前記熱処理工程は、熱処理温度をT(℃)、熱処理時間をt(秒)として、

$T \geq 250$ にて、 $t \geq 90$ 、

$T \geq 190$ にて、 $t \geq 150$ 、

$T \geq 170$ にて、 $t \geq 210$ 、

$T \geq 150$ にて、 $t \geq 270$ 、

$T \geq 130$ にて、 $t \geq 540$ 、

のいずれかを満足する条件にて行われる請求項7ないし10のいずれかに記載のクロメート被膜付き金属部材の製造方法。

【請求項12】 前記熱処理工程は、熱処理温度をT(K)、熱処理時間をt(sec)として、

$t \geq 90$ 、

及び、 $t \geq 1.768 \exp(2311/T)$

を満足する条件にて行われる請求項7ないし10のいずれかに記載のクロメート被膜付き金属部材の製造方法。

【請求項13】 請求項5又は6に記載のスパークプラグの製造方法であって、

前記主体金具、及び/又は前記ガスケットが、請求項7ないし12のいずれかに記載の方法により前記クロメート被膜付き金属部材として製造されることを特徴とするスパークプラグの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、表面の少なくとも一部にクロメート被膜が形成されているクロメート被膜付き金属部材、及び該クロメート被膜付き金属部材にて主体金具及び/又はガスケットを構成するスパークプラグ、及びこれらの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】金属部材の表面には、腐食防止のため、その表面にメッキ処理が施されることが多い。例えば、鉄系材料においては、その表面に亜鉛メッキが形成されることが多く、この亜鉛メッキが犠牲腐食することにより優れた防食性を示すことは良く知られている。しかしながら、亜鉛メッキは犠牲腐食による消耗が激しく、また、生じた酸化亜鉛により白く変色して外観も損なわれやすいという欠点がある。そこで、亜鉛メッキ層の表面をクロメート皮膜で覆い、メッキ層の腐食を防止することが行われている。

【0003】ところで、上記クロメート皮膜の中で、黄色クロメート皮膜は耐食性に優れるため、例えば缶詰内皮膜等をはじめ幅広い分野で使用されている。また、内燃機関、例えば自動車等にガソリンエンジンの点火用に用いられるスパークプラグには、エンジン内部からの酸性成分の攻撃による腐食を防止するため、上記黄色

クロメート皮膜が施されている場合が多い。

【0004】

【発明が解決しようする課題】しかしながら、上記黄色クロメート皮膜は、クロム成分の一部が六価クロムの形で含有されていることが災いして、環境問題に対する関心が地球規模で高まりつつある近年では次第に敬遠されるようになってきている。例えばスパークプラグが多量に使用される自動車業界においては、廃棄スパークプラグによる環境への影響を考慮して、六価クロムを含有するクロメート被膜の使用は将来全廃しようとの検討も進められている。また、黄色クロメート被膜処理の処理浴は、比較的高濃度の六価クロムを含有するものが使用されるから、廃液処理に多大なコストがかかるという問題もある。

【0005】また、黄色クロメート被膜は耐熱性に劣る欠点がある。例えば、自動車用エンジン等においては、スパークプラグが取り付けられるシリンダヘッドは水冷されているので、スパークプラグが極端に高温になることは少ない。しかしながら、熱負荷が大きくかかる条件下でエンジンの運転を継続したり、あるいはスパークプラグがエキゾーストマニホールドに比較的近くなる位置に取り付けられたりしていると、ときには主体金具の温度が200～300℃程度まで上昇する場合がある。このような状況下では、クロメート被膜の劣化が進みやすく、防食性能が急激に低下してしまう問題がある。また、従来のクロメート被膜は、酸性雨、排気ガス等に含まれる炭酸ガスや窒素酸化物あるいは硫酸酸化物、またガスエンジン等の場合にはエンジンから発生する酸性水など、酸性成分の攻撃を受けると、さらに性能劣化しやすい問題がある。

【0006】本発明の課題は、クロメート皮膜の六価クロム含有量が少なく、しかも耐食性能及び耐熱性に優れたクロメート皮膜付き金属部材、該金属部材を備えたスパークプラグ、及びこれらの製造方法を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段及び作用・効果】上記課題を解決するために本発明のクロメート被膜付き金属部材は、含有されているクロム成分の95質量%以上が三価クロムであり、膜厚0.2～0.5μmのクロメート被膜により表面が覆われてなり、かつ、大気中において200℃で30分間加熱するベーキング処理を行ったときの、前記クロメート被膜の膜厚の減少率が10%以内であることを特徴とする。

【0008】また、上記金属部材を製造するための本発明の方法は、クロメート処理浴中に浸漬することにより金属部材の表面の少なくとも一部に、含有されるクロム成分の95質量%以上が三価クロムである膜厚0.2～0.5μmのクロメート被膜を形成するクロメート処理工程と、前記クロメート被膜を130℃以上にて熱処理

する熱処理工程と、を含むことを特徴とする。このような熱処理をクロメート被膜が形成された金属部材に施すことによって、前述のベーキング処理を行ったときの平均膜厚の減少率が10%以内となるクロメート被膜を得ることができる。

【0009】上記構成においては、金属部材の表面に形成されるのが、含有されるクロム成分の95質量%以上が三価クロムであり、かつその膜厚が0.2～0.5μmのクロメート被膜（以下、三価クロム系クロメート被膜という）である。すなわち、通常の黄色クロメート被膜では、クロム成分の25～35質量%程度が六価クロムであるのに対し、本発明の被膜では、クロム成分に対する六価クロムの含有率が5質量%以下と少ないので、六価クロムを削減しようとする環境対策上の効果を高めることができる、また、使用されるクロメート処理液は、後述する通り六価クロム成分を全く含有しないか、含有していても黄色クロメート被膜等の処理液と比較すれば、その量を大幅に削減できるので、廃液処理の問題も生じにくい。

【0010】また、本発明者らが検討したところによると、黄色クロメート被膜等の従来の六価クロム系のクロメート被膜が耐食性に劣る原因は、高温にさらされた場合に大きく収縮するとともに、その収縮に伴い多数のクラックが発生し、結果として下地に対する防食性能が低下することが原因であることがわかった。そして、被膜の収縮は、被膜を構成するクロメート水和物が加熱により脱水するためであると考えられる。

【0011】そして、さらに鋭意検討を重ねた結果、三価クロム系クロメート被膜は、熱履歴が加わったときに被膜の収縮はある程度生ずるが、クラック等の発生がほとんど無く、被膜の緻密化により逆に耐食性が向上することがわかった。さらに、加熱による被膜の脱水収縮が十分に進行すれば、それ以降は熱履歴が繰り返しかわっても被膜厚さの変化がほとんど生じず、一層安定な耐熱性が確保できることもわかった。

【0012】そこで、本発明では、三価クロム系クロメート被膜を形成後に積極的な熱処理を行って、被膜の脱水・緻密化を進行させることにより、前記したベーキング処理を行ったときの、膜厚の減少率が10%以内である三価クロム系クロメート被膜を得ることができ、表面にこのようなクロメート被膜の形成された金属部材は、その耐食性と耐熱性を大幅に向上させることができる。また、本発明においては、三価クロム系クロメート被膜の膜厚が0.2μm以上に確保されていることも、防食性能の向上に寄与している。前記ベーキング処理を行ったときの、クロメート被膜の膜厚の減少率はなるべく小さいこと、より望ましくは5%以内であるのが良い。

【0013】なお、クロメート被膜の膜厚が0.2μm未満では、防食性能と耐熱性とを十分に確保できなくなる。また、膜厚が0.5μmを超えると、被膜にクラッ

クを生じたり（例えば、他部材との組付け等における加工時）、あるいは被膜の脱落等が生じやすくなって、却って防食性能が損なわれることにつながる。クロメート被膜の膜厚は、望ましくは0.3~0.5 μ mとするのがよい。また、クロメート被膜は、六価クロムを実質的に含有しないものとするのが望ましい。また、以上のクロメート被膜は、上記金属部材の一部に形成されていても、あるいは全面に形成されていてもどちらでもよい。

【0014】また本発明は、上記本発明のクロメート被膜付き金属部材により構成された主体金具を有するスパークプラグをも提供する。スパークプラグはその使用形態から鑑みて、高温負荷及び酸性成分の攻撃等を受けやすい。そのため、スパークプラグの主体金具の表面を、上記本発明に係るクロメート被膜によって覆うことで、高温及び酸性雰囲気下のような厳しい環境においても良好に使用できるスパークプラグを得ることができる。主体金具に形成されるクロメート被膜は、その全面に形成されるようにしてもよいし、高温及び酸性雰囲気下にさらされる耐食性及び耐熱性が要求される部分にのみ形成するようにしてもよい。

【0015】なお、スパークプラグには、主体金具の外周面に形成される取付けねじ部の基端部にはめ込まれるベキリング状のガスケットを備えたものがある。このガスケットは、主体金具のねじ部をシリングヘッド側のねじ孔にねじ込むことにより、ねじ部基端側に形成されたフランジ状のガスシール部と、ねじ孔の開口周縁部との間で潰れるように圧縮変形して、ねじ孔とガスシール部との間をシールする役割を果たす。この場合、そのガスケットの表面の少なくとも一部を、上記クロメート被膜によって被覆することができる。これによって、主体金具とともにガスケットに対しても、耐食性及び耐熱性を十分に付与することができるようになる。

【0016】このようなクロメート被膜の耐食性を向上させる熱処理工程は、例えば、空气中（あるいは大気中）で行ってもよいし、窒素ガスやArガス等の不活性雰囲気に行ってもよい。熱処理温度が130℃未満では、前記したベーキング処理を行ったときの、平均膜厚の減少率が10%以内に留めることが困難となるか、仮にできて熱処理時間が非常に長くなるため、製造能率低下を引き起こす問題を生じる。一方、空气中あるいは大気中での熱処理を行う場合、熱処理温度が350℃を超えると、熱処理中に被膜の劣化が進行して、却って耐食性を低下させてしまう場合があるので、熱処理温度はこれ以下に設定するのがよい。他方、不活性雰囲気中にて熱処理を行う場合でも、下地の耐熱性能を考慮して適宜上限を定めるのがよく、例えば下地がZnメッキ層である場合は、熱処理温度は400℃以下に設定するのがよい。なお、熱処理温度は、より望ましくは180~250℃の範囲にて行うのがよい。

【0017】また、スパークプラグの主体金具に上記熱処理を行う場合は、主体金具をスパークプラグに取り付ける前に行うようにしてもよいし、主体金具をスパークプラグに取り付けた後、熱処理するようにしてもよく、同様の耐食性向上の効果を得ることができる。後者の場合、高温にて熱処理すると、スパークプラグの他部材への影響も無視できなくなり、加熱気密性に影響するため、熱処理温度T（℃）は130~200℃の範囲に設定するのが望ましい。なお、熱処理する時間が長くなると滑石への影響が懸念される。具体的には気密性が低下することが懸念されるため、滑石自体の温度が150℃を超えない程度の時間に設定するとよい。

【0018】次に、熱処理の時間は、処理後に得られるクロメート被膜の、ベーキング処理後の平均膜厚の減少率が10%以内となり、耐熱性が十分に確保できるのに必要十分なだけ確保する必要があるが、その熱処理時間の下限値は採用する熱処理温度によって異なる。具体的には、熱処理温度をT（℃）、熱処理時間をt（秒）として、T \geq 250にて、t \geq 90、T \geq 190にて、t \geq 150、T \geq 170にて、t \geq 210、T \geq 150にて、t \geq 270、T \geq 130にて、t \geq 540、のいずれかを満足する条件にて行うのが望ましい。いずれの条件においても、熱処理時間を上記の下限値より長く設定することで、得られるクロメート被膜は、ベーキング処理後の平均膜厚の減少率が10%以内となり、ひいては耐熱性を大幅に向上させることが可能となる。なお、熱処理は、より望ましくは、T \geq 250にて、t \geq 150、T \geq 190にて、t \geq 210、T \geq 170にて、t \geq 270、T \geq 150にて、t \geq 540、のいずれかを満足する条件にて行うのがよい。

【0019】一方、本発明者等が行った実験によると、必要十分な熱処理時間は、熱処理温度が高くなるに従い、指数関数的に短くなることがわかった。そして、さらに鋭意検討した結果、熱処理温度をT（K）、熱処理時間をt（sec）として、t \geq 90、及び

$$t \geq 1.768 \times \exp(2311/T) \cdots \text{式1}$$

を満足する条件にて熱処理を行うこと（すなわち、上記式1の右辺を熱処理時間の下限値として熱処理を行うこと）が有効であることがわかった。熱処理時間を上記よりも長く設定することで、得られるクロメート被膜は、ベーキング処理後の膜厚の減少率が10%以内となり、ひいては耐熱性を大幅に向上させることが可能となる。なお、熱処理時間t（sec）はより望ましくは、t \geq 150、及び

$$t \geq 4.818 \times \exp(1981/T) \cdots \text{式2}$$

を満足するように設定するのがよく、さらに望ましくは、t \geq 150、及び

$$t \geq 0.105 \times \exp(4140/T) \cdots \text{式3}$$

を満足するように設定するのがよい。

【0020】熱処理時間は上記下限値よりも長い任意の

時間に設定可能であるが、極度に熱処理時間を長くしても耐熱性改善効果のそれ以上の向上が見込めなくなる場合があるので、処理能率を考慮して上限値を適宜定めること（例えば上記下限値の3倍程度まで）が妥当である。

【0021】上記のように、熱処理を行うことによって、クロメート被膜の耐食性及び耐熱性が向上する。しかしながら一方では、過剰な熱処理により、形成されたクロメート被膜と他部材との間の滑り摺動性を低下させる場合もある。例えば、スパークプラグにおいては、主10 体金具に形成されたクロメート被膜の滑り摺動性が良くないと、主体金具と他部材とを、滑り摺動させつつ組み付けてスパークプラグを製造する際に、主体金具に形成されているクロメート被膜にクラック等の欠陥が発生したり、組み付け時に望まざる力が働いて主体金具の工具係合部（いわゆる六角部）の寸法が広がったりする場合がある。そのため、過剰な熱処理は抑制する必要がある。そこで、特にクロメート被膜の滑り摺動性を重視する場合、熱処理温度を $T(^{\circ}\text{C})$ 、熱処理時間を t (秒)として、 $T \leq 155$ にて、 $t \leq 2000$ 、 $T \leq 170$ にて、 $t \leq 1650$ 、 $T \leq 190$ にて、 $t \leq 1350$ 、 $T \leq 205$ にて、 $t \leq 1050$ 、 $T \leq 215$ にて、 $t \leq 750$ 、 $T \leq 230$ にて、 $t \leq 540$ 、 $T \leq 245$ にて、 $t \leq 360$ 、 $T \leq 255$ にて、 $t \leq 270$ 、のいずれかを満足する条件にて熱処理を行うのが良く、より望ましくは $T \leq 145$ にて、 $t \leq 2000$ 、 $T \leq 155$ にて、 $t \leq 1650$ 、 $T \leq 170$ にて、 $t \leq 1350$ 、 $T \leq 190$ にて、 $t \leq 1050$ 、 $T \leq 205$ にて、 $t \leq 750$ 、 $T \leq 215$ にて、 $t \leq 540$ 、 $T \leq 230$ にて、 $t \leq 360$ 、 $T \leq 245$ にて、 $t \leq 270$ 、 $T \leq 255$ にて、 $t \leq 210$ 、のいずれかを満足する条件にて20 熱処理を行うのが良い。

【0022】また、滑り摺動性を向上させるのに有効な熱処理条件は、熱処理時間 t (sec)、熱処理温度 T (K)として、

$$t \leq 0.094 \times \exp(4201/T) \cdots \text{式A}$$

で表される条件を満足するとすることもできる。熱処理時間 t (sec)を上記の上限値よりも短く設定することで過剰な熱処理が抑制され、その結果滑り摺動性を良好なものとしてすることができる。なお、熱処理時間 t (sec)はより望ましくは、

$$t \leq 0.038 \times \exp(4489/T) \cdots \text{式B}$$

となるように設定するのが良い。

【0023】本発明の熱処理条件を満たし、かつ、上記範囲の熱処理条件により熱処理されたクロメート被膜は、耐食性、及び耐熱性が優れているとともに、滑り摺動性が良好で、このようなクロメート被膜が形成された金属部材は、他部材との間の滑り摺動も容易に行うことができる。特にスパークプラグの主体金具として、本発明の金属部材を使用するときは、主体金具を滑り摺動さ20

せつつ他部材と組み付けても、クロメート被膜の剥離、及び工具係合部（いわゆる六角部）等の変形が抑制される。

【0024】クロメート処理は、下地金属を酸化溶出させながら、クロム成分をいわば置換堆積させる一種の化成処理である。従って、外部から電力を供給しない無電解型のクロメート処理においては、下地金属はクロメート処理浴中に溶出可能な金属である必要がある。炭素鋼等の鉄系材料で構成されている金属部材（例えば、スパークプラグの主体金具、あるいはガスケット等）の表面には防食のために、金属成分の主体が亜鉛からなる亜鉛系メッキ層を形成することができる。この亜鉛系メッキ層は、上記の意味において、クロメート被膜を形成するための下地金属として好都合である。この場合、溶出した亜鉛成分は、クロメート被膜中に取り込まれることが多い。なお、亜鉛系メッキ層は公知の電解亜鉛メッキあるいは溶融亜鉛メッキにより形成することができる。他方、電解クロメート処理法を採用すれば、金属成分の主体がニッケルからなるニッケル系メッキ層等であっても、クロメート被膜を形成することができる。

【0025】なお、下地金属層を亜鉛メッキ層とし、この上に前記した膜厚範囲のクロメート被膜を形成することにより、JIS H8502に規定されたメッキの耐食性試験方法における「5. 中性塩水噴霧試験方法」を行ったときに、亜鉛メッキ層の腐食に由来する白錆が全表面のおよそ20%以上現われるまでの耐久時間を、300時間以上確保することが可能となる。これは、例えば、スパークプラグの主体金具、あるいはガスケット等が備えているべき耐食性のレベルとしては十分なものである。

【0026】また、スパークプラグ特有の問題として、熱負荷が大きくかかる条件下でエンジンの運転を継続したり、あるいはスパークプラグがエキゾーストマニホールドに比較的近くなる位置に取り付けられたいしているとき、ときには主体金具の温度が200~300℃程度まで上昇する場合がある。しかしながら、下地金属層を亜鉛メッキ層とし、前記した膜厚のクロメート被膜を形成することにより、このような状況を想定した下記のような試験においても、良好な耐久性能が得られる。すなわち、大気中にて200℃で30分加熱した後、JIS H8502に規定されたメッキの耐食性試験方法における「5. 中性塩水噴霧試験方法」を行ったときに、亜鉛メッキ層の腐食に由来する白錆が全表面のおよそ20%以上現われるまでの耐久時間が、300時間以上確保される。

【0027】また、スパークプラグの主体金具やガスケットは、排気ガス等に含まれる炭酸ガスや窒素酸化物あるいは硫酸化物等の酸性成分の攻撃を受けやすい。しかしながら、下地金属層を亜鉛メッキ層とし、前記した膜厚のクロメート被膜を形成することにより、こ

のような状況を想定した下記の試験においても、良好な耐久性能が得られる。すなわち、JIS H8502に規定されたメッキの耐食性試験方法における「7. キャス試験方法」を行ったときに、亜鉛メッキ層の腐食に由来する白錆が全表面のおよそ20%以上現われるまでの耐久時間が、40時間以上確保される。

【0028】次に、本発明においては、三価クロム塩と、三価クロムに対する錯化剤とを配合したクロメート処理浴中に金属部材（例えば、スパークプラグの主体金具、あるいはガasket等）を浸漬することにより、金属部材の表面に上記のようなクロメート被膜を形成することができる。

【0029】クロメート処理浴として、三価クロム塩とともに三価クロムに対する錯化剤を配合したものをを用いることで、一般的なクロメート処理法では困難な緻密で厚膜の三価クロム系クロメート被膜を形成することが可能となり、ひいては本発明の金属部材の要旨である、膜厚が0.2~0.5 μm と好適な範囲の三価クロム系のクロメート被膜を容易に形成できる。このようなクロメート被膜の形成方法については、ドイツ公開特許公報DE 19638176A1号に詳細が開示されている。以下に、その概略を説明する。

【0030】前述の通り、クロメート被膜の形成過程は、処理浴中において下地金属（例えば亜鉛）の酸化溶出がまず起こり、その溶出した下地金属成分と、クロメートイオンを含有する溶液とが反応して、三価クロムが水酸基あるいは酸素のブリッジによってポリマー状の錯体を形成して下地金属表面状にゲル状に沈殿・堆積する機構が主体となっているというのが定説である。この場合、クロメート被膜が成長するためには、下地金属の溶出と、溶出した下地金属と浴中のクロメートイオンとの反応・堆積とが並行して進まなければならない。しかしながら、クロメート被膜がある程度堆積すると、溶液との界面を介した不均一反応である下地金属層の溶出反応が妨げられ、被膜の成長は停滞する。

【0031】前記したドイツ公開特許公報の開示内容によれば、被膜の厚膜化を図るには、下地金属の溶解と、溶解した下地金属成分と三価クロムとの反応による被膜沈殿との速度を大きくしつつ、堆積したクロメート被膜の逆溶解の速度をなるべく小さくすることが重要である。そして、上記の方法では、適当な錯化剤を浴中に添加して三価クロムを錯体化することにより被膜沈殿が促進され、厚膜化が可能になると考えられる。

【0032】錯化剤としては、各種キレート剤（ジカルボン酸、トリカルボン酸、オキシ酸、水酸基ジカルボン酸あるいは水酸基トリカルボン酸等：例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、コルク酸、アセレイン酸、セバシン酸、マレイン酸、フタル酸、テレフタル酸、酒石酸、クエン酸、リンゴ酸、アスコルビン酸等）を用いることが有効であ

るが、他の錯化剤を用いてもよい。使用可能な錯化剤については前記ドイツ公開特許公報に記載されている通りである。

【0033】また、被膜厚さを大きくするには、クロメート処理浴の温度を20~80℃程度に昇温することも有効である。浴温が20℃未満では、昇温による被膜厚さ増大の効果がほとんど見込めず、80℃以上では浴からの水分の蒸発が激しいため浴条件の制御が困難となる。また、クロメート浴への被処理物（金属部材：例えばスパークプラグの主体金具、あるいはガasket等）の浸漬時間は、20~80秒とするのがよい。浸漬時間が20秒未満になるとクロメート被膜の形成膜厚を十分に確保できなくなる場合がある。他方、浸漬時間が80秒を超えると、形成されたクロメート被膜が厚くなり過ぎ、被膜にクラックを生じたり（例えば、他部材との組付け等における加工時）、あるいは被膜の脱落等が生じやすくなり、却って防食性能が損なわれる場合がある。

【0034】下地金属の溶解促進を図るには、沈殿形成された被膜の再溶解が激しくならない範囲にて、クロメート処理液のpHをさげることが有効である。望ましいpHの範囲は、例えば1.5~3程度である。また、沈殿形成された被膜の再溶解を抑制するには、被膜中にニッケル、コバルトあるいは銅などの再溶解しにくい水酸化物を被膜に組み込むことが有効である。この目的のため、クロメート処理浴中に、上記金属の化合物を溶解・配合することができる。

【0035】他方、クロメート処理皮膜中のナトリウム成分の含有量が2~7質量%となるように、所定量のナトリウム塩（例えば、硝酸ナトリウムなど）をクロメート処理浴中に配合することで、緻密なクロメート被膜を厚膜に形成することが一層容易となる。その詳細な機構については不明であるが、ナトリウムイオンがクロメート皮膜中に取り込まれると、クロメート被膜の処理浴中への再溶解がより起こりにくくなるためではないかと推測される。クロメート処理皮膜中のナトリウム成分の含有量が2~7質量%の範囲を外れると、クロメート被膜の膜厚を0.2 μm 以上に確保するのが困難となる場合がある。なお、クロメート処理皮膜中のナトリウム成分の含有量は、より望ましくは2~6質量%とするのがよい。

【0036】なお、他の金属部材において上記クロメート被膜を形成する場合も、上記工程と全く同様の方法が適用できることはいうまでもない。

【0037】

【発明の実施の形態】以下、本発明のいくつかの実施の形態を図面を用いて説明する。図1は本発明のクロメート被膜付き金属部材たる金属部材55の一例（例えばボルト等）を示している。金属部材55には、腐食防止のために亜鉛メッキ層56が形成されている。亜鉛メッキ層56は、公知の電解亜鉛メッキ法により形成されるも

のであり、形成される亜鉛メッキ層56の厚さは例えば3〜5 μ m程度とされる。亜鉛メッキ層56の厚さが3 μ m未満であると、腐食を防止する効果が乏しく、また、犠牲腐食による亜鉛メッキ層56の消耗により耐食性を十分に確保することができないため好ましくない。一方、10 μ mを超える膜厚は、耐食性確保という観点においては過剰スペックであり、またメッキ時間が長くなることによる製造能率の低下にもなる。また、他部材との組み付けや、曲げ加工等の加工時にメッキ剥離等を生じ易くなる問題もある。

【0038】上記のような亜鉛メッキ層56のさらに表面にクロメート被膜57が形成されている。このクロメート被膜57の膜厚は0.2〜0.5 μ mに設定されている。また、クロメート被膜に含有されるクロム成分の95質量%以上が三価クロムである。なお、望ましくは、含有されるクロム成分のすべてが実質的に三価クロム成分となっているのが良い。

【0039】図2は、金属部材にクロメート被膜57を形成する方法の一例を示したものである。すなわち公知の電解亜鉛メッキ法等により所定の膜厚の亜鉛メッキ層を形成した金属部材55をクロメート処理浴に浸漬する。クロメート処理浴50としてはどのようなものを使用するかについては、すでに説明済みである。これにより、図1に示すように金属部材55の亜鉛メッキ層56の表面には、クロメート被膜57が形成される。なお、図2は概念的な工程を表す説明図であり、金属部材55を単にクロメート処理浴に浸漬するように描いているが、実際は処理能率向上のために、公知のバレル処理法（透液性の容器内に金属部材55をバラ積み挿入し、処理浴50中にて容器を回転させながら行う処理）等を採用することができる。

【0040】クロメート処理後の金属部材55は、水洗後、さらに図3に示すように熱処理炉Fにより、大気中（あるいは、Arガスや窒素ガスからなる不活性雰囲気）にて130〜350℃にて熱処理される、これにより、クロメート被膜57は収縮・緻密化し、この以後200℃前後までの熱履歴が加わっても、被膜の厚さの収縮率は10%以下に抑えられる。その結果、耐熱性が大幅に向上する。なお、クロメート処理後の金属部材55は、水洗後に温風等により50〜80℃にて乾燥後、上記の熱処理を行うようにしても良い。なお、上記金属部材55は、例えば、ボルト、ナット等のねじ治具等として使用することができるが、これはあくまで一例示であり、本発明は、その趣旨を逸脱しない範囲で、当事者の知識に基づき、その他の変更を加えた態様で実施可能である。

【0041】例えば、スパークプラグの主体金具、あるいはガスケットは、上記本発明の金属部材により構成することができる。以下、本発明のスパークプラグの実施の形態について説明する。図4に示す本発明の一例たる

抵抗体入りスパークプラグ100は、筒状の主体金具1、先端部が突出するようにその主体金具1内に嵌め込まれた絶縁体2、先端部を突出させた状態で絶縁体2の内側に設けられた中心電極3、及び主体金具1に一端が結合され、多端側が中心電極3の先端と対向するように配置された接地電極4等を備えている。接地電極4と中心電極3との間には火花放電ギャップgが形成されている。

【0042】絶縁体2は、例えばアルミナあるいは窒化アルミニウム等のセラミック焼結体により構成され、その内部には自身の軸方向に沿って中心電極3を嵌め込むための貫通孔6を有している。貫通孔6の一方の端部側に端子金具13が挿入・固定され、同じく他方の端部側に中心電極3が挿入・固定されている。また、該貫通孔6内において端子金具13と中心電極3との間に抵抗体15が配置されている。この抵抗体15の両端部は、導電性ガラスシール層16、17を介して中心電極3と端子金具13とにそれぞれ電気的に接続されている。

【0043】主体金具1は、炭素鋼等の金属により円筒状に形成されており、スパークプラグ100のハウジングを構成するとともに、その外周面には、プラグ100を図示しないエンジンブロックに取り付けるためのねじ部7が形成されている。なお、1eは、主体金具1を取り付ける際に、スパナやレンチ等の工具に係合させる工具係合部であり、六角状の軸断面形状を有している。他方、主体金具1の後方側開口部内面と、絶縁体2の外周面との間には、フランジ状の突出部2eの後方側周縁と係合するリング状の線パッキン62が配置され、そのさらに後方側にはタルク等の充填層61を介してリング状のパッキン60が配置されている。そして、絶縁体2を主体金具1に向けて前方側に押し込み、その状態で主体金具1の開口縁をパッキン60に向けて内側に加締めることにより加締め部1dが形成され、主体金具1が絶縁体2に対して固定されている。

【0044】また、主体金具1のねじ部7の基端部には、ガスケット30がはめ込まれている。このガスケット30は、炭素鋼等の金属板素材を曲げ加工したリング状の部品であり、ねじ部7をシリンダヘッド側のねじ孔にねじ込むことにより、主体金具1側のフランジ状のガスシール部1fとねじ孔の開口周縁部との間で、軸線方向に圧縮されてつぶれるように変形し、ねじ孔とねじ部7との隙間をシールする役割を果たす。

【0045】次に、主体金具1の地下層（例えば炭素鋼）40外面全体には防食のための亜鉛メッキ層41（亜鉛系メッキ層）が形成され、そのさらに外側がクロメート被膜42で覆われている。また、ガスケット30の外面にも、同様に亜鉛メッキ層45とクロメート被膜46とが形成されている。これら亜鉛メッキ層及びクロメート被膜は、いずれも同一の方法によって形成されるものであり、以下、主体金具1側で代表させて説明を行

う。

【0046】スパークプラグの主体金具1（あるいはガスケット30）における亜鉛メッキ層41は、上記金属部材と同様の方法により形成される。主体金具1に形成される亜鉛メッキ層41の膜厚は、耐食性確保の効果を考慮して上記金属部材と同様に3～10μm程度とする。膜厚が10μmを超えると、主体金具1を絶縁体2に加締め固定する際や、接地電極4の曲げ加工を行う際に変形を生じる部位において、メッキ剥離が起こりやすくなる。また、スパークプラグ100の使用形態、及び製造状況を鑑みれば、亜鉛メッキの膜厚は3～9μm程度にするのがよい。一方、亜鉛メッキの上に形成されるクロメート被膜42は、含有されるクロム成分の95質量%以上が三価クロムである三価クロム系クロメート被膜であり、かつ、その膜厚が0.2～0.5μmに設定されている。なお、上記クロム成分はなるべく多くの部分が三価クロム成分となっているのがよく、望ましくはクロム成分の実質的にすべてが三価クロム成分となっているのがよい。また、上記クロメート被膜42の膜厚は、スパークプラグ100の使用形態、及び製造状況を鑑みれば、0.3～0.5μm程度にするのがより望ましい。

【0047】上記クロメート被膜42は、次のクロメート処理により形成される。すなわち、前述の亜鉛メッキ層41が形成された主体金具1をクロメート処理浴50に浸漬する。クロメート処理浴50としては、前述したものが好適に使用される。これにより主体金具1にクロメート被膜42が形成される。なお、主体金具1を単にクロメート処理浴に浸漬してもよいが、処理能率向上のために、公知のバレル処理法（透液性の容器内に金属部材55をバラ積み挿入し、処理浴50中にて容器を回転させながら行う処理）等を採用することができる。また、クロメート処理浴の浴温は20～80℃に設定され、クロメート処理浴への浸漬時間は、20～80秒とする。これにより、膜厚が好適な範囲の上記クロメート被膜を形成することができる。

【0048】クロメート処理後の主体金具1（あるいはガスケット30）は水洗後、さらに熱処理炉Fにより、大気中（あるいは、Arガスや窒素ガスからなる不活性雰囲気）にて130～350℃にて熱処理される、これにより、クロメート被膜42は収縮・緻密化し、この以後200℃前後までの熱履歴が加わっても、被膜の平均厚さの収縮率は10%以下に抑えられる。その結果、耐熱性が大幅に向上する。なお、クロメート処理後の主体金具1、水洗後に温風等により50～80℃にて仮乾燥後、上記の熱処理を行うようにしてもよい。

【0049】熱処理後の主体金具1は図4のスパークプラグ100に組みこまれ、ガスケット30を用いてエンジンに取り付け使用される。主体金具1あるいはガスケット30は、その亜鉛メッキ層上に形成されるクロメー

ト被膜が、従来の六価クロムクロメート被膜よりも大幅に高い防食性能及び耐熱性を有し、亜鉛めっき層に対し腐食に対する耐久性を十分に付与することができるようになる。なお、主体金具1をスパークプラグ100に組みこんだ後、前記した熱処理を行うようにしてもよい。

【0050】

【実施例】クロメート皮膜付き金属部材としてスパークプラグの主体金具を取り上げ、本発明の効果を調べた。なお、本実施例は一例としてスパークプラグの主体金具について示すが、これはあくまで一例示であり、本発明は、その趣旨を逸脱しない範囲で、当事者の知識に基づき、その他の変更を加えた態様で実施可能である。

【0051】JIS G3539に規定された冷間圧造用炭素鋼線SWCH8Aを素材として用い、図4に示す形状の主体金具1を冷間鍛造により製造した。なお、主体金具1のねじ部7の呼びはM14であり、軸方向長さは約19mmとした。次いで、これに公知のアルカリシアン化物浴を用いた電解亜鉛メッキ処理を施すことにより、膜厚約6μmの亜鉛メッキ層41を施した。

【0052】次いで、クロメート処理浴50を、脱イオン水に対し1リットル当り、塩化クロム(III)($\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)を50g、硝酸コバルト(II)($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$)を3g、硝酸ナトリウム(NaNO_3)を100g、マロン酸31.2gの割合で溶解することにより建浴し、ヒーターにより液温60℃に保持するとともに、浴のpHを苛性ソーダ水溶液の添加により2.0に調節した。そして、亜鉛メッキ後の主体金具1を上記クロメート処理浴50に60秒浸漬し、次いで水洗後、70℃の温風により60秒仮乾燥して、三価クロム系クロメート皮膜を形成した（試験品A）。

【0053】他方、黄色クロメート処理浴として、脱イオン水に対し、無水クロム酸7g/リットル、硫酸3g/リットル、硝酸3g/リットルの割合で溶解したものを用意し、液温20℃に保持した。そして、これに主体金具を約15秒浸漬して引き上げ、70℃にて温風乾燥させたものを作製した（試験品B：比較例）。

【0054】以上の各試験品の各クロメート皮膜中のクロムの存在状態を、X線光電子分光分析法(XPS)により調べた。図5に、試験品Aと試験品Bの光電子スペクトルの、クロム(2p_{2/3})のピーク部分を示す。試験品A（実線）では、六価クロムに対応する位置にはピークが現われておらず、クロム成分中のほとんど全てが三価クロムになっていることが確認できる。他方、試験品Bでは、三価クロムのピークに六価クロムのピークが重なっており、ピークの高エネルギー側の肩にコブ状の盛り上がりが見られている。

【0055】図6は、各ピークの形状を、光電子X線の強度をI（図中の縦軸：cps）、結合エネルギー値をx（図中の横軸：eV）として、 $I = \exp\{- (x - \mu)^2 / 2\sigma^2\}$ ・・・式4（ただし、μはピークのx

座標、 σ はピーク曲線の半値幅を表す)にて近似することにより、ピーク分離解析を行った結果である。これによれば、三価クロムのピーク高さをI1、六価クロムのピーク高さをI2として、 $I2/(I1+I2)$ は0.2程度である(なお、六価クロム削減の観点からは、 $I2/(I1+I2)$ は0.05以下になっていることが望ましいといえる)。また、三酸化二クロム標準試料を用いて検量線を作成し、これに基づいてクロム成分総量における六価クロムの質量含有量を算出したところ、約15質量%が六価クロム、残部が三価クロムであることがわかった。

【0056】次に、仮乾燥後の試験品Aについて、熱処理炉Fにより70~300℃の温度にて30~1800秒熱処理し、最終的な耐食性評価試験片とした。また、比較例の試験品Bについては、熱処理を特に行わず、そのまま耐食性評価試験片として用いた。そして、各試験片に対し、大気中にて200℃にて30分ベーキング処理し、処理前後のクロメート被膜の膜厚変化をSEMによる断面からの実測により測定した。なお、クロメート

皮膜の観察を容易にするために、被膜表面にAu薄膜をスパッタ法により形成している。SEM像では、導電率の高い下地の亜鉛メッキ層と、同じくAu被膜層とに対し、導電率の低いクロメート被膜層が暗く写るので、そのコントラストからクロメート被膜の像を容易に確認することができる。

【0057】上記のようにSEMにより膜厚を測定する場合には、破壊検査となるために、膜厚の測定は、同じ膜厚が形成されていると予想される箇所ではベーキング前後の比較をすればよい。例えば、本実施形態のようなスパークプラグの主体金具の場合には、以下のような方法で行えばよい。まず、工具係合部1eにおける所定の箇所で亜鉛メッキ層及びクロメート皮膜を剥がして、ベーキング処理前のクロメート被膜の厚みを測定する。次に、その主体金具をベーキング処理した後、工具係合部1eにおける他の箇所で、亜鉛メッキ層及びクロメート皮膜を剥がして、ベーキング処理後のクロメート被膜の*

$$t1=1.768 \times \exp(2311/T) \cdots \text{式1'}$$

$$t2=4.818 \times \exp(1981/T) \cdots \text{式2'}$$

で表される推奨下限値時間 $t1$ 、 $t2$ を表す直線も描いている。式1'よりも長時間側(直線よりも下側)にて評価結果が良好(Δ)となり、式2'よりも長時間側にて評価結果が優良(\circ)となっていることがわかる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のクロメート被膜付き金属部材の一例を示す図。

【図2】本発明のクロメート被膜付き金属部材におけるクロメート処理工程の説明図。

【図3】本発明のクロメート被膜付き金属部材における熱処理工程の説明図。

【図4】本発明の一実施例たるスパークプラグの一例を※50

*厚みを測定する。そして、それらベーキング処理後の測定値から膜厚の減少率を計算する。なお、レーザ干渉計を用いた膜厚測定も可能であり、この場合には、非破壊検査であるため、ベーキング前後を同一の箇所にて測定することができる。

【0058】以上の試験品に対し、JIS H8502に規定されたメッキの耐食性試験方法における「5. 中性塩水噴霧試験方法」を行い、亜鉛メッキ被膜の腐食に由来する白錆が全表面のおよそ20%以上現われるまでの時間により耐久評価を行った。なお、本実施例では主体金具をそのまま試料とし、工具係合部(六角部)の1つの面を試料面として用いる形とする。結果を図7に示す。なお、評価基準は、以下の通りである

○(優良): 耐久時間400時間以上。ベーキング処理前後のクロメート被膜の厚さ減少率が5%以下。

△(良好): 耐久時間300時間以上400時間未満。ベーキング処理前後のクロメート被膜の厚さ減少率が5%より大きく10%以下。

×(不良): 耐久時間300時間未満。ベーキング処理前後のクロメート被膜の厚さ減少が10%より大。

【0059】この結果によると、試験品Aについて本発明の範囲内で熱処理を行ったものは、塩水噴霧試験における耐久時間が300時間以上と良好であり、ベーキング処理前後におけるクロメート被膜の膜厚減少率も小さいことがわかった。他方、試験品Bについては、ベーキング処理前後におけるクロメート被膜の膜厚減少率が大きく、塩水噴霧試験における耐久時間も不十分であった。

【0060】図8は、試験品Aについて、各温度における熱処理時間 t の、評価結果が不良(\times)から良好(Δ)に転ずる値 $t1$ の逆数(グラフ中にてプロット点「 Δ 」で表している)、及び良好(Δ)から優良(\circ)に転ずる値 $t2$ の逆数(グラフ中にて点「 \circ 」で表している)を、熱処理温度 T (絶対温度表示)の逆数に対して片対数プロットしたグラフである。また、グラフ中には、

※示す縦断面図。

【図5】実施例の試験品AおよびBのクロメート被膜に対するX線光電子分光分析の結果を示す図(光電子スペクトルのクロム(2p_{2/3})のピーク部分)

【図6】図5の光電子スペクトルのクロム(2p_{2/3})のピーク部分に対し、ピーク分離解析を行った結果を示す図。

【図7】実施例にて行った耐食性試験の結果を示す図。

【図8】図7の実験結果が示す熱処理上限時間を熱処理温度に対してプロットした図。

【符号の説明】

55 金属部材

(10)

特開2001-316846

17

18

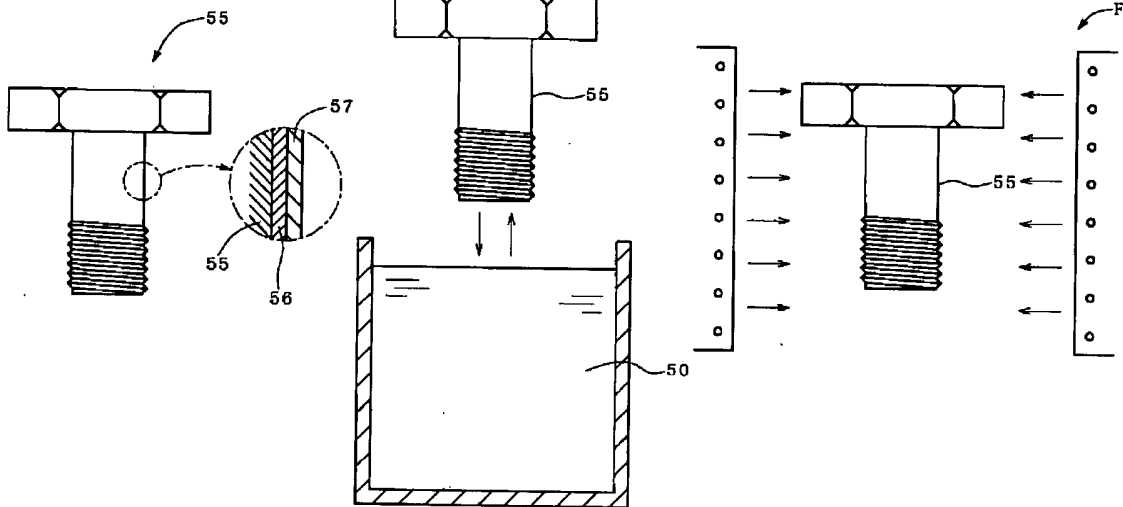
50 クロメート処理浴
 57、42 クロメート被膜
 56、41 亜鉛メッキ層
 100 スパークプラグ
 1 主体金具
 2 絶縁体

3 中心電極
 g 火花放電ギャップ
 4 接地電極
 7 取付ねじ部
 30 ガスケット

【図1】

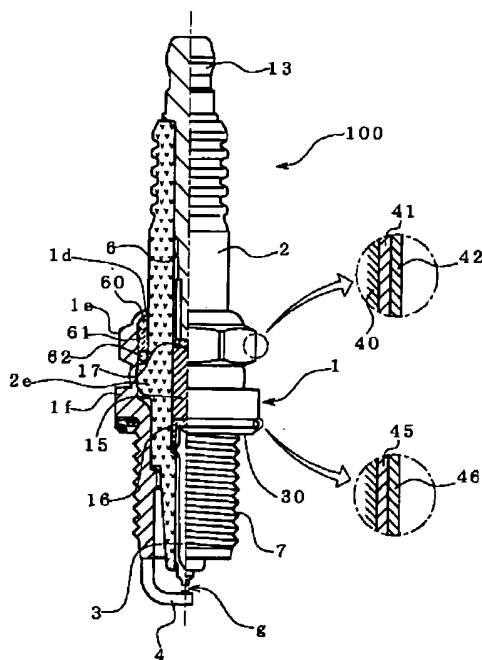
【図2】

【図3】



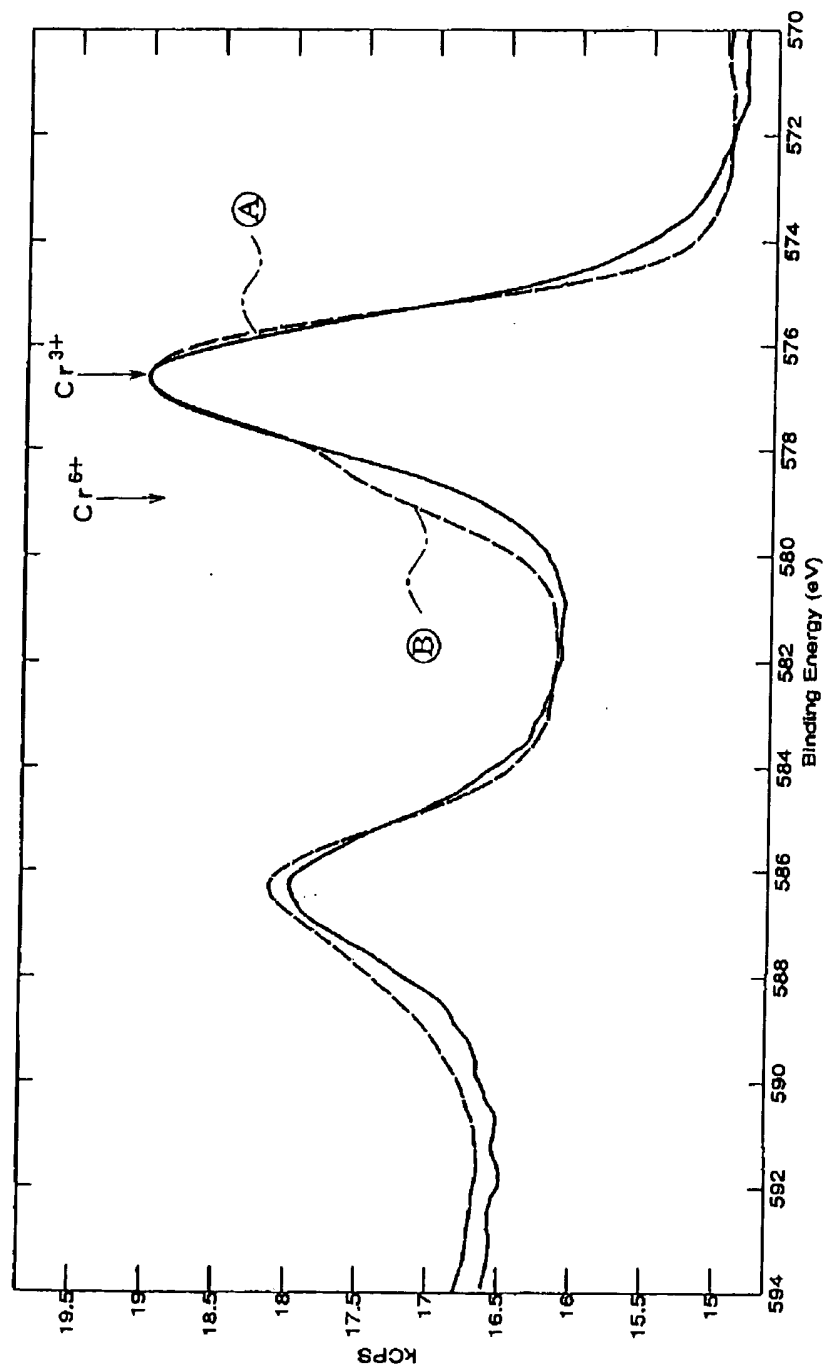
【図4】

【図7】

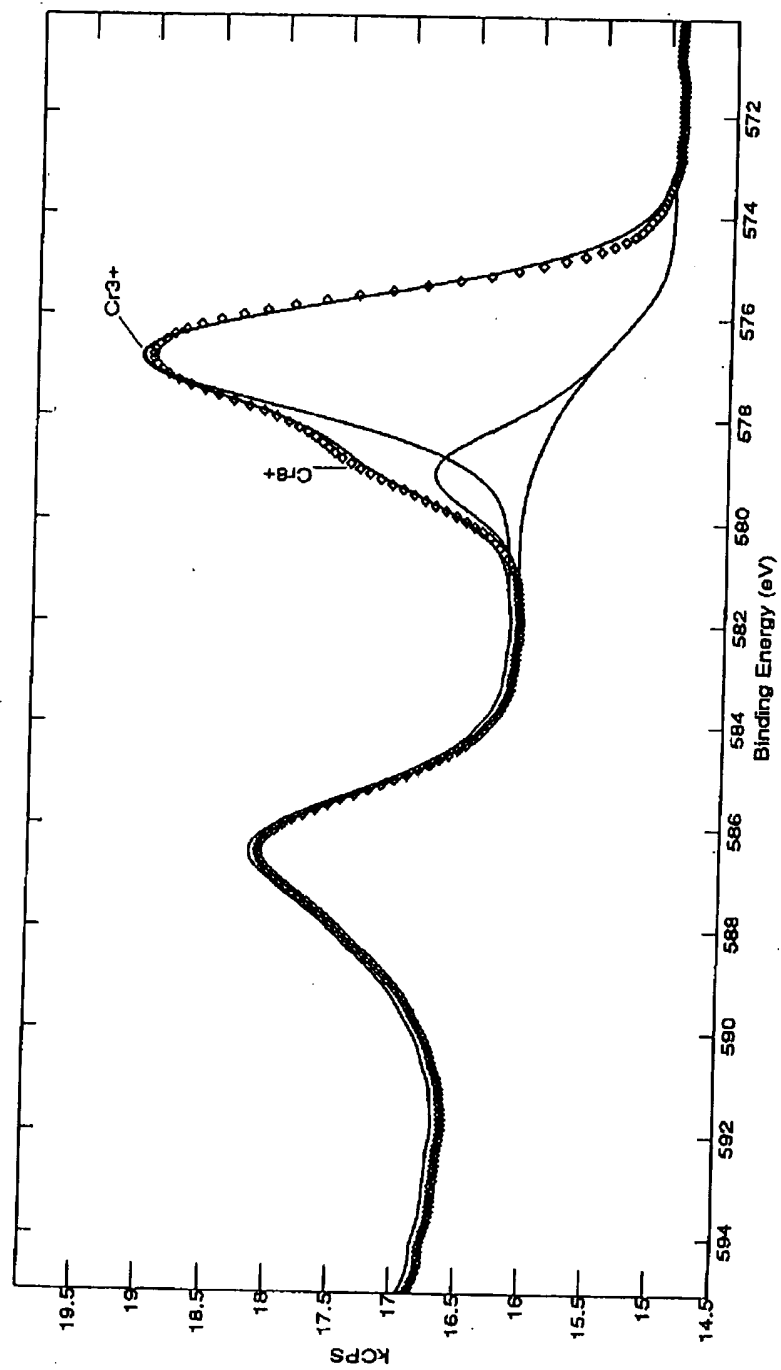


		時間 (sec)											
		30	60	120	180	240	300	480	600	900	1200	1500	1800
溫度 (℃)	70	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
	80	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
	90	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
	100	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
	120	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
	140	x	x	x	x	x	x	x	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ
	160	x	x	x	x	x	Δ	Δ	○	○	○	○	○
	180	x	x	x	x	Δ	○	○	○	○	○	○	○
	200	x	x	x	Δ	○	○	○	○	○	○	○	○
	220	x	x	x	Δ	○	○	○	○	○	○	○	○
	240	x	x	x	Δ	○	○	○	○	○	○	○	○
	260	x	x	Δ	○	○	○	○	○	○	○	○	○
280	x	x	Δ	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
300	x	x	Δ	○	○	○	○	○	○	○	○	○	

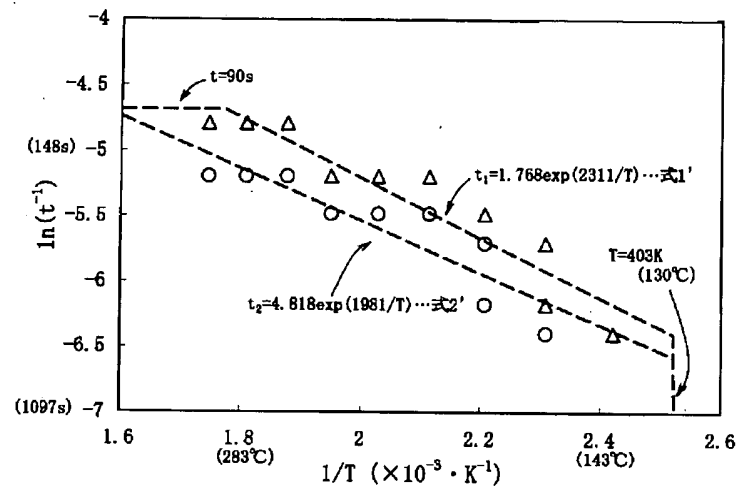
【図5】



【図6】



【図8】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード(参考)

H 0 1 T 13/02

H 0 1 T 13/02

21/02

21/02

Fターム(参考) 4K026 AA02 AA07 AA12 AA21 BA06
 BA11 BB08 CA13 CA19 CA32
 CA38 DA13 DA16 EB11
 4K044 AA02 AB05 BA10 BA15 BB03
 BC02 CA16 CA18 CA62
 5G059 AA03 GG09